

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-092560 4

(43) Date of publication of application : 06.04.1999

(51) Int.CI.

C08G 77/06

(21) Application number : 10-184340

(71) Applicant : GENERAL ELECTRIC CO &lt;GE&gt;

(22) Date of filing : 30.06.1998

(72) Inventor : MERII ERIZABESU ADAMUSU

(30) Priority

Priority number : 97 885267 Priority date : 30.06.1997 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF POLYSILOXANE MICROSPHERE WITH NARROW PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce polysiloxane microspheres having a narrow particle size distribution by mixing an aq. mixture contg. specified amts. of water, an anionic surfactant, a high-molecular stabilizer, and a hydroxide base with a silane monomer under heating to form an aq. dispersion contg. polysiloxane microspheres, separating the microspheres, and washing, drying, and pulverizing them.

SOLUTION: 500-1,000 pts.wt. water is mixed with 0-100 pts.wt. anionic surfactant (e.g. a dialkylsulfosuccinate), 0.01-100 pts.wt. high-molecular stabilizer (e.g. polyvinylpyrrolidone), and 0.01-100 pts.wt. hydroxide base (e.g. NH4OH) to give a first aq. mixture, which is mixed with 5-700 pts.wt. silane monomer (e.g. methyltrimethoxysilane) to give a second aq. mixture. The second mixture is stirred at 5-90° C for about 1 hr to give an aq. dispersion contg. polysiloxane microspheres. The microspheres are separated from the dispersion, washed with water, dried at 175-225° C, and pulverized to give microspheres having particle sizes of 0.5-10  $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] Are the approach of manufacturing the narrow polysiloxane minute ball of the particle size distribution which have the grain size of the range of about 0.5 microns – about 10 microns, and it is based on following phase:(a) weight. It is attached to the water of about 500 – the about 1000 sections. The anionic surfactant of the about zero to 100 section, It is based on the weight of the water of the first aquosity mixture into the phase and the aquosity mixture of (b) first which mix the macromolecule stabilizer of about 0.01 – the about 100 sections, and the hydroxide base of about 0.01 – the about 100 sections, and form the first aquosity mixture. The second aquosity mixture is agitated at least for about 1 hour at the temperature of about 5 degrees C – about 90 degrees C. the silane monomer of about 5 – the about 700 sections — in addition, the phase which forms the second aquosity mixture and (c) — The phase which forms the aquosity dispersion liquid containing a polysiloxane minute ball, the phase of separating a polysiloxane minute ball from (d) aquosity dispersion liquid.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the narrow polysiloxane minute ball of particle size distribution.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Manufacture of a polysiloxane has been made into the theme of various patents and a publication. For example, manufacture of the powder polysiloxane from the methyl trialkoxysilane by hydrolysis and the polycondensation is indicated by U.S. Pat. No. 4528390. The manufacture is carried out hydrolysis and by carrying out a polycondensation in methyl trialkoxysilane or its derivative at 70-90 degrees C among the water solution containing ammonia or an amine for 1 to 2 hours. However, this United States patent does not argue about controlling grain size to narrow particle size distribution. To U.S. Pat. No. 4871616, grain size is uniform, and the surface-preparation poly methyl sili SESUKIROSAN powder which gives each particle of a true globular form by which the amount of contact electrifications was adjusted is indicated. In this way, the obtained powder consists of each poly methyl sili SESUKIROSAN particle of a true globular form, and 80% or more of particle size distribution are within the limits of \*\*30% of mean particle diameter. The mean particle diameter of the poly methyl sili SESUKIROSAN powder is 0.1-20 microns.

**[0003]**

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the narrow polysiloxane minute ball of particle size distribution.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Manufacture of a polysiloxane has been made into the theme of various patents and a publication. For example, manufacture of the powder polysiloxane from the methyl trialkoxysilane by hydrolysis and the polycondensation is indicated by U.S. Pat. No. 4528390. The manufacture is carried out hydrolysis and by carrying out a polycondensation in methyl trialkoxysilane or its derivative at 70-90 degrees C among the water solution containing ammonia or an amine for 1 to 2 hours. However, this United States patent does not argue about controlling grain size to narrow particle size distribution. To U.S. Pat. No. 4871616, grain size is uniform, and the surface-preparation poly methyl sili SESUKIROKISAN powder which gives each particle of a true globular form by which the amount of contact electrifications was adjusted is indicated. In this way, the obtained powder consists of each poly methyl sili SESUKIKISAN particle of a true globular form, and 80% or more of particle size distribution are within the limits of \*\*30% of mean particle diameter. The mean particle diameter of the poly methyl sili SESUKIROKISAN powder is 0.1-20 microns.

[0003]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The existing approach is not taught about the approach of manufacturing the narrow polysiloxane minute ball of particle size distribution using a stabilizer. The advantage of using a stabilizer is raising a solid content, maintaining the stability of a particle, and increase of the area of the interface of a monomer/water raising a reaction rate, and reducing coagulum formation. Therefore, the needs to the approach of manufacturing the narrow polysiloxane minute ball of particle size distribution using a stabilizer exist.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

---

[Means for Solving the Problem] This invention is the approach of manufacturing the narrow polysiloxane minute ball of the particle size distribution which have the grain size of the range of about 0.5 microns – about 10 microns, and is based on following phase: (a) weight. It is attached to the water of about 500 – the about 1000 sections. The anionic surfactant of the about zero to 100 section, It is based on the weight of the water of the first aquosity mixture into the phase and the aquosity mixture of (b) first which mix the macromolecule stabilizer of about 0.01 – the about 100 sections, and the hydroxide base of about 0.01 – the about 100 sections, and form the first aquosity mixture. The second aquosity mixture is agitated at least for about 1 hour at the temperature of about 5 degrees C – about 90 degrees C. the silane monomer of about 5 – the about 700 sections — in addition, the phase which forms the second aquosity mixture and (c) — The phase which forms the aquosity dispersion liquid containing a polysiloxane minute ball, the phase of separating a polysiloxane minute ball from (d) aquosity dispersion liquid, (e) Jet-process, / a desiccation polysiloxane minute ball is pulverized at the phase which washes a polysiloxane minute ball with water to arbitration, and dries a rinsing polysiloxane minute ball at the temperature of about 300 degrees C or less to arbitration, and (f) arbitration. The approach of coming to contain the phase of obtaining the narrow polysiloxane minute ball of the particle size distribution which have the grain size of the range of about 0.5 microns – about 10 microns is offered. [0006]

[Embodiment of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing the narrow polysiloxane minute ball of the particle size distribution which have the grain size of the range of about 0.5 microns – about 10 microns. In the first phase, the anionic surfactant of the about zero to 100 section, the macromolecule stabilizer of about 0.01 – the about 100 sections, and the hydroxide base of about 0.01 – the about 100 sections are mixed about the water of about 500 – the about 1000 sections on the basis of weight, and the first aquosity mixture is formed. Subsequently, the silane monomer of about 5 – the about 700 sections is added to this first aquosity mixture on the basis of the weight of the water in the first aquosity mixture concerned, and the second aquosity mixture is formed.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] By hydrolysis/condensation of the dispersion liquid of the methyl trimetoxysilane in a basic surface-active-agent water solution, the narrow methyl silsesquioxane resin minute ball of particle size distribution was manufactured in 0.5-10 microns. Although there are lauryl phenol ether disulfon acid disodium (Dowfax two A1 (trademark)), a polyvinyl pyrrolidone (PVPK-30 (trademark)) and the dihexyl sulfo sodium succinate (Aerosol(trademark) MA), PVPK-30 (trademark), and Dowfax (trademark)2A1 / poly methoxyl-ized alkyl ether in the surface-active-agent mixture which was able to be used successfully, the approach of this invention is not limited to these stabilizers. A reaction can be carried out also under half-batch process conditions by supplying the reactor which supplied a surface-active-agent water solution and methyl trimetoxysilane in the style of [ separate ] feed, and contained the ammonium hydroxide water solution also under batch process conditions. A resin minute spherulite child's magnitude is controlled by the ratio of ammonium hydroxide concentration, surface-active-agent concentration, and methyl trimetoxysilane/water, temperature, churning, and half-batch supply time amount. The approach of this invention is not limited only to production of the thing of narrow particle size distribution. Large particle size distribution can be acquired with a suitable surfactant like sodium dodecylbenzenesulfonate and a polyvinyl pyrrolidone.

[0012] The desirable approaches of forming a non-condensing polysiloxane minute spherulite child are jet processing / pulverizing. This approach consists of accelerating a feed particle with a high-speed (acoustic velocity or a supersonic speed, i.e. 500 - 1200 m/s) injection means. The transfer by the collision between particles which produce a very detailed particle, or the impact on the front face of an impact (target) arises. About the detail of impact processing / pulverizing process, it is Ullmann's to jet processing / pulverizing list. Encyclopedia of Industrial Chemistry Volume B-2 Unit Operations 1 5th Edition Wolfgang It is discussed by Gerhartz. A polysiloxane minute ball can also be given to this contractor using other well-known approaches. Although ammonium hydroxide was used in the example, a well-known hydroxide base can also be used for this contractor of a metal (alkali) hydroxide, and a water-soluble organic base and others. A water-solution base is desirable. The various reagents used in the example can be obtained from well-known supply origin to this contractor.

[0013] The following examples illustrate various modes of the process of the invention in this application.

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 11-925601

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 4 月 6 日

(51) Int. Cl. \*  
C08G 77/06

識別記号 庁内整理番号

F I  
C08G 77/06

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 10-184340  
 (22) 出願日 平成 10 年 (1998) 6 月 30 日  
 (31) 優先権主張番号 08/885267  
 (32) 優先日 1997 年 6 月 30 日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 GENERAL ELECTRIC CO  
 MPANY  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
 クタディ、リバーロード、1 番  
 (72) 発明者 メリー・エリザベス・アダムス  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
 クタディ、ビー 2・ヒルクレスト・イース  
 ト、125 番  
 (74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

(54) 【発明の名称】粒度分布の狭いポリシロキサン微小球の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安定剤を用いて粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を製造する方法の提供。

【解決手段】 陰イオン界面活性剤と高分子安定剤とヒドロキシド塩基と水を混合して第一の水性混合物を形成する。第一の水性混合物に、シラン単量体を加えて、第二の水性混合物を形成する。第二の水性混合物を約 5 ℃ ～ 約 90 ℃ の温度で少なくとも約 1 時間攪拌して、ポリシロキサン微小球を含む水性分散液を形成し、水性分散液からポリシロキサン微小球を分離する。任意段階として、ポリシロキサン微小球を水で洗浄し、水洗ポリシロキサン微小球を約 300 ℃ 以下の温度で乾燥し、乾燥ポリシロキサン微小球をジェット処理／微粉碎して、約 0.5 ミクロン～約 10 ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 約0.5ミクロン～約10ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を製造する方法であって、下記段階：

(a) 重量を基準にして、約500～約1000部の水につき、約0～100部の陰イオン界面活性剤、約0.01～約100部の高分子安定剤、約0.01～約100部のヒドロキシド塩基を混合して第一の水性混合物を形成する段階、(b) 第一の水性混合物に、第一の水性混合物の水の重量を基準にして、約5～約700部のシラン単量体を加えて、第二の水性混合物を形成する段階、(c) 第二の水性混合物を約5℃～約90℃の温度で少なくとも約1時間攪拌して、ポリシロキサン微小球を含む水性分散液を形成する段階、(d) 水性分散液からポリシロキサン微小球を分離する段階、(e) 任意にはポリシロキサン微小球を水で洗浄し、任意には水洗ポリシロキサン微小球を約300℃以下の温度で乾燥する段階、及び(f) 任意には乾燥ポリシロキサン微小球をジェット処理／微粉碎して、約0.5ミクロン～約10ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を得る段階を含んでなる方法。

【請求項2】 前記陰イオン界面活性剤がジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリルフェノールエーテルジスルホン酸二ナトリウム、ジアルキルベンゼンスルホン酸塩又はアルキル硫酸塩である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記高分子安定剤がポリビニルピロリドン、エトキシル化アルキルフェノール、又はプロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合体である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記ヒドロキシド塩基がアルカリ金属水酸化物又は水酸化アンモニウムであり、かつシラン単量体がアルコキシラン単量体である、請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記アルコキシラン単量体がメチルトリメトキシランである、請求項4記載の方法。

【請求項6】 第二の水性混合物が約10℃～約75℃の温度で攪拌される、請求項5記載の方法。

【請求項7】 ポリシロキサン微小球が濾過技術により水性分散液から分離される、請求項6記載の方法。

【請求項8】 ポリシロキサン微小球が約175℃～約225℃の温度で乾燥される、請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記第二の水性混合物が、重量を基準にして、約500部の水につき、約50部以下のジアルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキル硫酸塩から選択される陰イオン界面活性剤、約2～約15部の高分子安定剤、約10～約75部の金属水酸化物、さらに、500部の水につき約50～約350部のアルコキシラン単量体を含んでなる、請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記第二の水性混合物が約10℃～約50℃の温度で約1.5～約3.0時間攪拌される、請求項9記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は粒度分布の狭いポリシロキサン微小球の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリシロキサンの製造は様々な特許及び刊行物の主題とされてきた。例えば、米国特許第4528390号には、加水分解及び重縮合によるメチルトリアルコキシランからの粉末ポリシロキサンの製造が開示されている。その製造は、アンモニア又はアミンを含む水溶液中70～90℃で1～2時間メチルトリアルコキシラン又はその誘導体を加水分解及び重縮合することにより実施される。ただし、この米国特許には粒度を狭い粒度分布に制御することに関する議論されていない。米国特許第4871616号には、粒度が均一で接触帶電量の調節された個々の真球形の粒子を与える表面処理ポリメチルシリセスキロキサン粉末が開示されている。こうして得られた粉末は真球形の個々のポリメチルシリセスキロキサン粒子からなり、粒度分布は80%以上が平均粒子径の±30%の範囲内にある。ポリメチルシリセスキロキサン粉末の平均粒子径は0.1～20ミクロンである。

【0003】 特開昭63-295637号公報には、アミン及び／又はアンモニアを含む下層とシランを含む上層との界面での加水分解及び重縮合による球状ポリメチルシリセスキオキサン粉末の製造方法が開示されている。この球状ポリメチルシリセスキオキサン粉末は平均粒子径0.05～0.8ミクロンで全粒子の95%以上が平均粒子径の±50%の範囲に収まる粒度分布を有する球からなる。日本特許第2502664号公報には、粒度分布の狭いクラスター状ポリメチルシリセスキオキサン微粉末が開示されている。この平均粒子径が0.1～10ミクロンのクラスター状ポリメチルシリセスキオキサン微粉末は粒子径が0.01～1.5ミクロンの球形微粒子を融解及び凝集することによって形成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 既存の方法は、安定剤を用いて粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を製造する方法について教示していない。安定剤を使うことの利点は、粒子の安定性を維持しながら固体物含量を向上させ、単量体／水の界面の面積の増大により反応速度を高め、凝塊形成を低減することである。したがって、安定剤を用いて粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を製造する方法に対するニーズが存在する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、約0.5ミクロン～約10ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の

狭いポリシロキサン微小球を製造する方法であって、下記段階：(a) 重量を基準にして、約 500 ～ 約 1000 部の水につき、約 0 ～ 100 部の陰イオン界面活性剤、約 0.01 ～ 約 100 部の高分子安定剤、約 0.01 ～ 約 100 部のヒドロキシド塩基を混合して第一の水性混合物を形成する段階、(b) 第一の水性混合物に、第一の水性混合物の水の重量を基準にして、約 5 ～ 約 700 部のシラン単量体を加えて、第二の水性混合物を形成する段階、(c) 第二の水性混合物を約 5 ℃ ～ 約 90 ℃ の温度で少なくとも約 1 時間攪拌して、ポリシロキサン微小球を含む水性分散液を形成する段階、(d) 水性分散液からポリシロキサン微小球を分離する段階、(e) 任意にはポリシロキサン微小球を水で洗浄し、任意には水洗ポリシロキサン微小球を約 300 ℃ 以下の温度で乾燥する段階、及び (f) 任意には乾燥ポリシロキサン微小球をジェット処理／微粉碎して、約 0.5 ミクロン ～ 約 10 ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を得る段階、を含んでなる方法を提供する。

## 【 0006 】

【発明の実施の形態】本発明は、約 0.5 ミクロン ～ 約 10 ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を製造する方法に関する。最初の段階では、重量を基準にして、約 500 ～ 約 1000 部の水につき、約 0 ～ 100 部の陰イオン界面活性剤、約 0.01 ～ 約 100 部の高分子安定剤、約 0.01 ～ 約 100 部のヒドロキシド塩基を混合して第一の水性混合物を形成する。次いで、この第一の水性混合物に、当該第一水性混合物中の水の重量を基準にして、約 5 ～ 約 700 部のシラン単量体を加えて、第二の水性混合物を形成する。次に第二の水性混合物を約 5 ℃ ～ 約 90 ℃ の温度で少なくとも約 1 時間攪拌して、ポリシロキサン微小球を含む水性分散液を形成する。次いで、水性分散液からポリシロキサン微小球を分離し、任意にはポリシロキサン微小球を水で洗浄し、任意には水洗ポリシロキサン微小球を約 300 ℃ 以下の温度で乾燥する。ポリシロキサン微小球はさらに任意段階としてジェット処理／微粉碎することもでき、約 0.5 ミクロン ～ 約 10 ミクロンの範囲の粒度を有する粒度分布の狭いポリシロキサン微小球を得る。

【 0007 】本発明の好ましい方法は、陰イオン界面活性剤がジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリルフェノールエーテルジスルホン酸二ナトリウム、アルキルフェニルエーテルジスルホン酸塩又はアルキル硫酸塩であるような方法である。好ましい陰イオン界面活性剤はラウリルフェノールエーテルジスルホン酸二ナトリウム (Dowfax (登録商標) 2A1) である。本発明のもう一つの好ましい実施形態では、高分子安定剤がポリ (ビニルビロリドン) 、エトキシリ化アルキルフェノール、又はプロピレンオキシド

とエチレンオキシドのブロック共重合体である方法が提供される。

【 0008 】好ましい実施形態では、ヒドロキシド塩基がアルカリ金属水酸化物又は水酸化アンモニウムであり、かつシラン単量体がアルコキシシラン単量体である方法が提供される。さらに別の好ましい実施形態では、金属水酸化物がアルカリ金属水酸化物であり、かつアルコキシシラン単量体がメチルトリメトキシシランであつて、反応混合物を約 10 ℃ ～ 約 75 ℃ の温度で攪拌する 10 という方法が提供される。さらに別の好ましい方法は、濾過技術を用いて水性分散液からポリシロキサン微小球を分離するというものである。

【 0009 】別の実施形態では、ポリシロキサン微小球を約 175 ℃ ～ 約 225 ℃ の温度で乾燥する方法が提供される。第二の水性混合物が、約 500 重量部の水につき、約 50 重量部以下のジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキル硫酸塩から選択される陰イオン界面活性剤、約 2 ～ 約 15 重量部の高分子安定剤、約 1 20 ～ 約 75 重量部の金属水酸化物、加えて、約 500 重量部の水につき約 50 ～ 約 350 重量部のアルコキシシラン単量体を含んでなるものである方法も提供される。さらに別の好ましい方法は、第二水性混合物を約 10 ℃ ～ 約 50 ℃ の温度で約 15 ～ 約 30 時間攪拌するというものである。

【 0010 】本明細書で用いる (高分子) 安定剤という用語は、液滴／水又は粒子／水の界面に存在することができて、粒子が互いに凝集／合体するのを防止することができる水溶性化合物／重合体である。好ましいシラン単量体はアルコキシシラン単量体であるが、その他にアセトキシシラン又はアミノシランの類のシラン単量体も本発明の方法に有効に使用できる。多分散度は体積平均直径と数平均直径との比である。例えば、1.00 の多分散度は全粒子が同一の粒度、すなわち単分散であることを示す。樹脂粒子の理想的な多分散度は 1.00 である。本発明の方法で得ることのできる多分散度は約 1.001 ～ 約 1.1 の間にある。

## 【 0011 】

【実施例】塩基性界面活性剤水溶液中のメチルトリメトキシシランの分散液の加水分解／縮合により、粒度分布の狭いメチルシルセスキオキサン樹脂微小球を 0.5 ～ 10 ミクロンの範囲で製造した。成功裡に使用することのできた界面活性剤混合物には、ラウリルフェノールエーテルジスルホン酸二ナトリウム (Dowfax (登録商標) 2A1) とポリビニルビロリドン (PVPK-30 (登録商標) ) 、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (Aerosol (登録商標) MA) 、PVPK-30 (登録商標) 、Dowfax (登録商標) 2A1 / ポリメトキシル化アルキルエーテルがあるが、本発明の方法はこれらの安定剤に限定されない。反応は回分式条件 40 50

下でも、或いは界面活性剤水溶液とメチルトリメトキシランを別々の供給原料流に供給して水酸化アンモニウム水溶液を含んだ反応器に供給することで半回分式条件下でも実施できる。樹脂微小球粒子の大きさは水酸化アンモニウム濃度、界面活性剤濃度、メチルトリメトキシラン／水の比、温度、搅拌、及び半回分供給時間によって制御される。本発明の方法は狭い粒度分布のものの生産だけに限定されるものではない。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとポリビニルビロリドンのような適当な界面活性剤によって広い粒度分布を得ることができる。

【0012】非凝集ポリシリコサン微小球粒子を形成する好ましい方法はジェット処理／微粉碎である。この方法は、高速（音速又は超音速、すなわち500～1200m/s）の噴射手段によって供給原料粒子を加速することからなる。非常に微細な粒子を生じるような粒子間の衝突又は衝撃表面（ターゲット）との衝撃による伝達が生じる。ジェット処理／微粉碎並びに衝撃処理／微粉碎プロセスの詳細についてはUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume B-2, Unit Operations 1, 5th Edition, Wolfgang Gerhartzで論じられている。当業者に公知の他の方法を使用してポリシリコサン微小球を与えることもできる。実施例では水酸化アンモニウムを使用したが、（アルカリ）金属水酸化物、水溶性有機塩基その他の当業者に公知のヒドロキシド塩基も使用できる。水溶液塩基が好ましい。実施例で使用した各種反応体は当業者に公知の供給元から得ることができる。

【0013】以下の実施例は本願発明のプロセスの様々な態様を例示するものである。

#### 実施例1

500gの水、4.77gのDowfax（登録商標）2A1（47%）、0.34gのポリ（ビニルビロリドン）及び0.01gの水酸化アンモニウム（30%）を含んだ反応容器に186gのメチルトリメトキシランを室温で搅拌しながら添加した。搅拌しながら断熱条件下で反応を進行させた。生成物はメチルシリセスキオキサン樹脂粒子と水の安定分散液からなっていた。ブナ一漏斗を用いた滤過により樹脂粒子を水から分離し、次いで水洗した。水洗樹脂粒子は7ミクロン付近に狭い粒度分布を有していた。

#### 【0014】実施例2

反応容器に942gの水と0.45gの水酸化アンモニウム（30%）を回分式に加えて15℃に冷却した。2つの別々の供給原料流を60分間にわたって同時に反応容器に供給した。第一の供給原料流は361gのメチルトリメトキシランからなるもので、第二の供給原料流は93.6gの水、3.3gのDowfax（登録商

標）2A1（47%）及び0.32gのポリ（ビニルビロリドン）からなる水溶液であった。反応温度は15℃に維持した。反応生成物は水中のメチルシリセスキオキサン樹脂粒子の安定ラテックスからなっていた。ブナ一漏斗を用いた滤過により樹脂粒子を水から分離し、次いで水洗した。水洗樹脂粒子は4.0ミクロン付近に狭い粒度分布を有しており、多分散度は約1.005であった。

#### 【0015】実施例3

10 反応容器に942gの水と0.45gの水酸化アンモニウム（30%）を回分式に加えて15℃に冷却した。2つの別々の供給原料流を120分間にわたって同時に反応容器に供給した。第一の供給原料流は361gのメチルトリメトキシランからなるもので、第二の供給原料流は93.6gの水、3.3gのDowfax（登録商標）2A1（47%）及び0.32gのポリ（ビニルビロリドン）からなる水溶液であった。反応温度は15℃に維持した。反応生成物は水中のメチルシリセスキオキサン樹脂粒子の安定ラテックスからなっていた。ブナ一漏斗を用いた滤過により樹脂粒子を水から分離し、次いで水洗した。水洗樹脂粒子は4.0ミクロン付近に狭い粒度分布を有しており、多分散度は約1.005であった。

#### 【0016】実施例4

反応容器に942gの水と0.45gの水酸化アンモニウム（30%）を回分式に加えて15℃に冷却した。2つの別々の供給原料流を120分間にわたって同時に反応容器に供給した。第一の供給原料流は361gのメチルトリメトキシランからなるもので、第二の供給原料流は93.6gの水、6.58gのAerosol（登録商標）MA80（Cytec Industries社から販売）（80%）及び0.64gのポリ（ビニルビロリドン）からなる水溶液であった。反応温度は15℃に維持した。反応生成物は水中のメチルシリセスキオキサン樹脂粒子の安定ラテックスからなっていた。ブナ一漏斗を用いた滤過により樹脂粒子を水から分離し、次いで水洗した。水洗樹脂粒子は1.5ミクロン付近に狭い粒度分布を有していた。

#### 【0017】実施例5

10ガロン反応容器に20724gの水を加えて搅拌しながら15℃に冷却し、しかる後に6.88gの水酸化アンモニウム（30%）を加えた。2つの別々の供給原料流を60分間にわたって同時に反応容器に供給した。第一の供給原料流は7942gのメチルトリメトキシランからなるもので、第二の供給原料流は2059gの水、72.6gのDowfax（登録商標）2A1（Dow Chemical Companyから販売）（47%）及び7.04gのポリ（ビニルビロリドン）（分子量40000）からなる水溶液であった。反応温度は15℃に維持した。反応生成物は水中のメチルシリセスキオキサン樹脂粒子の安定ラテックスからなっていた。

ブフナー漏斗を用いた濾過により樹脂粒子を水から分離し、次いで水洗した。水洗樹脂粒子は4.0ミクロン付近に狭い粒度分布を有しており、多分散度は約1.005であった。

【0018】実施例6

10ガロン反応容器に15072gの水と7.2gの水酸化アンモニウム(30%)を攪拌しながら加えて、室温で攪拌するようにしておいた。2つの別々の供給原料流を60分間にわたって同時に反応容器に供給した。第一の供給原料流は5776gのメチルトリメトキシランからなるもので、第二の供給原料流は1497gの水、52.8のDowfax(登録商標)2A1(47%)及び5.1gのポリ(ビニルビロリドン)からなる水溶液であった。反応は断熱条件下で行い、最高温度は35℃に達した。反応生成物は水中のメチルシルセスキオキサン樹脂粒子の安定ラテックスからなっていた。ブフナー漏斗を用いた濾過により樹脂粒子を水から分離し、次いで水洗した。水洗樹脂粒子は2.5~3ミクロン付近に狭い粒度分布を有していた。

【0019】実施例7

反応容器に500gの水と0.21gの30%水酸化アンモニウムを回分式に加えて15℃に冷却した。2つの別々の供給原料流を120分間にわたって同時に反応容器に供給した。第一の供給原料流は243gのメチルトリメトキシランからなるものであった。第二の供給原料流は2つの界面活性剤水溶液に分け、第一の界面活性剤溶液は $8.2 \times 10^{-4}$ gのポリ(エチレングリコール)-b-ポリ(プロピレングリコール)-b-ポリ(エチレングリコール)(BASF社から販売されているPluronic(登録商標)F68)及び25gの水であって60分間にわたり数回に分けて反応容器に供給し、0.8gのPluronic(登録商標)F68と24.2gの水からなる第二の界面活性剤溶液は60~120分の時間帯に数回に分けて反応容器に供給した。反応温度は15℃に維持した。反応生成物は水中のメチルシルセスキオキサン樹脂粒子の安定ラテックスからなっていた。樹脂粒子は通常の濾過及び乾燥法により容易に単離することができた。